

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 64-023535

(43)Date of publication of application : 26.01.1989

(51)Int.Cl.

H01L 21/30  
G03C 5/00  
G03F 7/00  
H01L 21/312(21)Application number : 62-180275 (71)Applicant : NIPPON TELEGR & TELEPH  
CORP <NTT>(22)Date of filing : 20.07.1987 (72)Inventor : TAMAMURA TOSHIAKI  
SUGITA AKIO

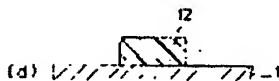
## (54) HARDENING OF PHOTORESIST PATTERN

## (57)Abstract:

PURPOSE: To execute a thermal hardening operation without changing a shape of a photoresist pattern and to enhance the resistance to a treatment by a method wherein a high-polymer film whose glass transition temperature is higher than a heating temperature of a substrate is used.

CONSTITUTION: A positive-type novolac photoresist film is coated on a substrate 11; after an exposure operation and a development operating, a positive-type novolac resist pattern 12 is formed. A high-polymer film 13 whose glass transition temperature is higher than a heating temperature of the substrate is coated on the substrate 11. As the high-polymer film to be used is preferably to have the following

properties: a solvent to prepare a high-polymer solution does not affect a shape of the novolac photoresist pattern; the film has a glass transition temperature of higher than 150° C; the film can be dissolved by the solvent and can be removed quickly after a long heating operation at a temperature of higher than 150°C. Then, the substrate 11 is heated



at a prescribed temperature; the positive-type novolac photoresist pattern 12 on the substrate 11 is hardened; in succession, the high-polymer film 13 is dissolved by using the appropriate solvent and is removed.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭64-23535

⑬ Int.Cl.	識別記号	庁内整理番号	⑭ 公開 昭和64年(1989)1月26日
H 01 L 21/30	3 6 1	Q-7376-5F	
G 03 C 5/00	3 3 1	7267-2H	
G 03 F 7/00		E-6906-2H	
H 01 L 21/30	3 6 1	U-7376-5F	
21/312		6708-5F	審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 ホトレジストパターンの硬化方法

⑯ 特 願 昭62-180275

⑰ 出 願 昭62(1987)7月20日

⑱ 発 明 者	玉 村 敏 昭	茨城県那珂郡東海村大字白方字白根162番地 日本電信電話株式会社茨城電気通信研究所内
⑲ 発 明 者	杉 田 彰 夫	茨城県那珂郡東海村大字白方字白根162番地 日本電信電話株式会社茨城電気通信研究所内
⑳ 出 願 人	日本電信電話株式会社	東京都千代田区内幸町1丁目1番6号
㉑ 代 理 人	弁理士 鈴江 武彦	外2名

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

ホトレジストパターンの硬化方法

## 2. 特許請求の範囲

(1). 基板上にノボラック系ポジ型ホトレジストパターンを形成する工程と、このレジストパターンを含む基板上に高分子膜を被覆する工程と、この高分子膜で被覆された前記基板を加熱する工程と、加熱後の高分子膜を溶解除去する工程とを含むホトレジストパターンの硬化方法において、前記高分子膜として前記基板の加熱温度より高いガラス転移温度を有するものを用いることを特徴とするホトレジストパターンの硬化方法。

(2). 高分子膜は、ポリα-メチルスチレン、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリアセナフチレン又はこれらの異変体からなることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のホトレジストパターンの硬化方法。

## 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、半導体装置等の微細加工に適したノボラック系ポジ型ホトレジストパターンの硬化方法に関する。

## 【従来の技術及び問題点】

LSIを始めとする半導体素子の製造に使用されるホトリソグラフィ工程においては、パターン形成材料としてノボラック系ポジ型ホトレジストが広く用いられている。この材料は、ノボラック系樹脂とジアゾナフトキノン系化合物からなり、ジアゾナフトキノン系化合物が紫外光照射によりインデルカルボン系化合物に変化し、ノボラック系樹脂をアルカリ可溶にすることによってパターン形成を可能としている。かかるノボラック系ポジ型ホトレジストの特徴は、高い溶解性を有すること、形成されたレジストパターンをマスクとして基板加工を行なった際に最も広く用いられているドライエッチング加工に対して高い加工耐性を有していることである。

しかしながら、上述したノボラック系ポジ型ホトレジストの問題点の1つとして、レジストパ

## 特開昭64-23535(2)

ーの耐熱性が不充分であることが挙げられる。即ち、半導体素子の製造工程で重要なイオン注入工程や発熱を伴うドライエッチング工程では、光露光により形成されたレジストパターンが熱によってだれてしまい、基板に対して高い加工精度を維持できない。このため、ボウ型ホトレジストパターンを加工し易く、耐熱性の高い密に密に、これを基にして基板加工を行なっているが、プロセスが複雑となる問題があった。

このようなことから、ノボラック系ボウ型ホトレジストパターンに耐熱性を付与する試みとして、UV硬化法やモールド法が提案されている。UV硬化法は、紫外光照射によりレジストパターンの液層を硬化し、その後加熱によってレジストパターン全体を硬化する方法である。しかしながら、この方法ではレジストパターンの膜厚が大きい場合やパターンの幅が広い場合、硬化中表面にひびが発生したり、変形したりする問題があった。

一方、モールド法は基板上にノボラック系ボウ型ホトレジストパターンを形成した後、液レジス

トパターンを含む基板上に別の高分子膜をスピンコーティング等により被覆し、この状態で加熱してレジストパターンを硬化し、その後被覆した高分子膜を溶解除去する方法である。かかる高分子膜としては、ポリメチルメタクリレート(PMMA)が適切であることがIBMのB. J. Liaoが報告している(SPIE 'S 1987 Santaolara Symposium on Microlithography Abstract 771-24 p.42)。PMMAをモールドニングに用いることは有用である。しかしながら、第2図(a)に示すように基板1上にノボラック系ボウ型ホトレジストパターン2を形成し、液レジストパターン2を含む基板1全面にPMMA膜3を被覆し、基板1を加熱してレジストパターン2を硬化を行なうと、図(b)に示すようにレジストパターン2の一部が変形する。その結果、高線径性のノボラック系ボウ型ホトレジストのパターン形状を維持できない問題があった。

本発明は、上記従来の問題を解決するために

なされたもので、高線径性のノボラック系ボウ型ホトレジストパターンの形状を要することなく、熱硬化してその加工耐性を向上し得るホトレジストパターンの硬化方法を提供しようとするものである。

【問題点を解決するための手段】

本発明は、基板上にノボラック系ボウ型ホトレジストパターンを形成する工程と、このレジストパターンを含む基板上に高分子膜を被覆する工程と、この高分子膜で被覆された前記基板を加熱する工程と、加熱後の高分子膜を溶解除去する工程とを含むホトレジストパターンの硬化方法において、前記高分子膜として前記基板の加熱温度より高いガラス転移温度を有するものを用いることを特徴とするホトレジストパターンの硬化方法である。

以下、本発明を第1図(a)～(d)を参照して詳細に説明する。

まず、半導体基板、マスクブランク等の基板11上にノボラック系ボウ型ホトレジスト膜の塗布、露光、現像処理によりノボラック系ボウ型ホトレ

ジストパターン12を形成する(第1図(a)図示)。ここに用いるノボラック系ボウ型ホトレジストとしては、例えば東京化成工業のOFPR 800、TSMR-8800、シップレイ社製のマイクロボジット1400、ヘキスト社製のAZ-1350シリーズ、住友化学社製のスミレジスト等を用いることができる。つづいて、前記レジストパターン12を含む基板11上に被覆する基板加熱温度より高いガラス転移温度を有する高分子膜13を被覆する。ここに用いる高分子膜としては、①高分子溶液を調整するための溶媒がノボラック系ホトレジストパターンの形状に影響を与えないこと、150℃以上のガラス転移温度(T<sub>g</sub>)を有すること、150℃以上の温度で長時間加熱した後に遅やかに溶解して溶解除去できることが望ましい。かかる条件を満たす高分子としては、ポリα-メチルスチレン(T<sub>g</sub>:170℃)、ポリ-N-ビニルカルバゾール(T<sub>g</sub>:200℃)、ポリヒシナフチレン(T<sub>g</sub>:210℃)を用いることができる。これらの高分子は、いずれも溶解され、入手が容易である。ま

特開昭64-23535(3)

た、これらの誘導体も同様に高分子膜として使用できる。

次いで、基板11を所定温度で加熱して基板11上のノボラック系ポジ型ホトレジストパターン12を硬化させる。この時、図面(6)に示すように高分子膜13はレジストパターン12の硬化中に硬化し、変形することはない。つづいて、図面(4)に示すように高分子膜13を適当な溶媒で溶解除去する。

【作用】

本発明によれば、基板上にノボラック系ポジ型ホトレジストパターンを形成した後、硬化させるべき加熱温度より高いガラス転移温度を有する高分子膜を該レジストパターンを含む基板上に被覆し、基板の加熱を行うことによって、該ホトレジストパターンを初期形状を保持した状態で硬化できる。これは加熱温度より高いガラス転移温度を有する高分子膜をモールド材として用いることによって、ホトレジストパターンが硬化中に硬化しても該高分子膜自体の変形がないためである。

寸法も5  $\mu\text{m}$ から殆ど変化していなかった。

実施例2

まず、シリコン基板を酸化処理した後、真鍮化膜上にノボラック系ポジ型ホトレジスト（東京応化社製商品名：QFPR-800）を1.8  $\mu\text{m}$ の厚さにスピンコートし、プロジェクションアライナー（キャノン社製商品名：MPA-500 FAB）を用いて露光し、現像処理を施して幅5  $\mu\text{m}$ のホトレジストパターンを形成した。つづいて、該ホトレジストパターンを含むシリコン基板上にポリ-N-ビニルカルバゾール（分子量130000、 $T_g \sim 200^\circ\text{C}$ ）の10wt%トルエン-キシレン溶液をスピンコートし、厚さ3  $\mu\text{m}$ のポリ-N-ビニルカルバゾール膜を形成した。次いで、ホットプレートオープンにより180  $^\circ\text{C}$ 、30分間加熱してホトレジストパターンを硬化させた。その後、トルエン溶液中に5分間浸漬してポリ-N-ビニルカルバゾール膜を完全に溶解除去した。

得られた硬化ホトレジストパターンを電子顕微鏡で観察したところ、ほぼ垂直な側壁を有し、パ

【発明の実施例】

以下、本発明の実施例を詳細に説明する。

実施例1

まず、シリコン基板上にノボラック系ポジ型ホトレジスト（シップレイ社製商品名：マイクロボジット1400）を1.5  $\mu\text{m}$ の厚さにスピンコートし、プロジェクションアライナー（キャノン社製商品名：MPA-500 FAB）を用いて露光し、現像処理を施して幅5  $\mu\text{m}$ のホトレジストパターンを形成した。つづいて、該ホトレジストパターンを含むシリコン基板上にポリ $\alpha$ -メチルスチレン（分子量37000、 $T_g \sim 170^\circ\text{C}$ ）の20wt%キシレン溶液をスピンコートし、厚さ3  $\mu\text{m}$ のポリ $\alpha$ -メチルスチレン膜を形成した。次いで、ホットプレートオープンにより160  $^\circ\text{C}$ 、60分間加熱してホトレジストパターンを硬化させた。その後、キシレン溶液中に5分間浸漬してポリ $\alpha$ -メチルスチレン膜を完全に溶解除去した。

得られた硬化ホトレジストパターンを電子顕微鏡で観察したところ、垂直な側壁を有し、パター

寸法も硬化前と殆ど変化していなかった。

実施例3

まず、シリコン基板上にノボラック系ポジ型ホトレジスト（住友化学社製商品名：スミレジストPF-9200）を1  $\mu\text{m}$ の厚さにスピンコートし、プロジェクションアライナー（キャノン社製商品名：MPA-500 FAB）を用いて露光し、現像処理を施して幅5  $\mu\text{m}$ のホトレジストパターンを形成した。つづいて、該ホトレジストパターンを含むシリコン基板上にポリアセナフチル（分子量23000、 $T_g \sim 205^\circ\text{C}$ ）の5wt%トルエン溶液をスピンコートし、厚さ1.5  $\mu\text{m}$ のポリアセナフチル膜を形成した。次いで、ホットプレートオープンにより180  $^\circ\text{C}$ 、20分間加熱してホトレジストパターンを硬化させた。その後、トルエン溶液中に5分間浸漬してポリアセナフチル膜を完全に溶解除去した。

得られた硬化ホトレジストパターンを電子顕微鏡で観察したところ、ほぼ垂直な側壁を有し、パターン寸法も硬化前と殆ど変化していなかった。

特開昭64-23535(4)

## 〔発明の効果〕

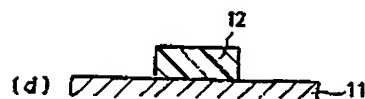
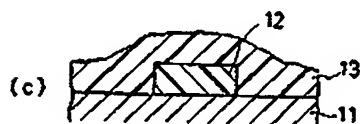
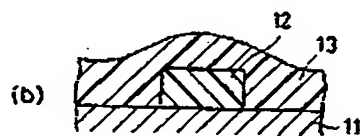
以上詳述した如く、本発明のホトレジストパターンの硬化方法によれば基板上のノボラック系ボク型ホトレジストパターンを硬化温度より高いガラス転移温度を有する高分子膜で被覆してモールドした後、該レジストパターンを熱硬化させることによって、硬化前の高粘性のレジストパターンを変形させることなく簡単かつ良好に硬化でき、ひいてはかかる硬化したレジストパターンをマスクとすることにより発熱を伴う部材加工を高精度に行なうことができる等顕著な効果を有する。

## 4. 図面の簡単な説明

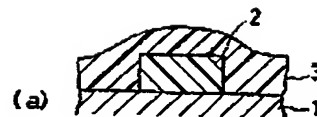
第1図(a)～(d)は本発明のホトレジストパターンの硬化方法の工程を示す断面図、第2図(a)、(b)は従来のモールド法の問題点を説明するための断面図である。

11…基板、12…ノボラック系ボク型ホトレジストパターン、13…高分子膜。

出願人代理人 弁理士 鈴木武彦



第1図



第2図